

кой оси, так что вращение вокруг перпендикулярной ей длиной оси a_2 будет диэлектрически активным, то вычисления по формуле Куна [9] для соответствующей константы вращательной диффузии

$$D_2 = \frac{3kT}{16\pi\eta_0 a_1^3} \cdot \frac{p^4}{1-p^4} \left\{ 1 + \frac{1-2p^2}{p\sqrt{1-p^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1-p^2}}{p} \right\}$$

приводят к величинам $f_{kp2} = D_2/\pi$ (прямая 2'', рис. 3), превышающим экспериментальные.

Сопоставление наблюдаемых и вычисленных значений f_{kp} может указывать на несовершенство внутримолекулярной β -структурь, что согласуется с теоретическими оценками Птицына и сотр. [10].

Увеличение f_{kp} при образовании β -структурь (рис. 1) отражает увеличение константы вращательной диффузии макромолекул при их глобуляризации.

Уменьшение $\Delta\varepsilon_0'/w_2$ при переходе от растворов с содержанием 16% ДХУК (клубок) к растворам с содержанием ~4,5% ДХУК (глобула) связано с уменьшением $\langle \mu^2 \rangle$ макромолекул как вследствие уменьшения вклада в полный момент фиксированных зарядов N-концевых аминогрупп, так и вследствие частичной компенсации амидных диполей при их антипараллельном расположении в β -структуре.

Приведенные результаты подтверждают высказанное ранее предположение [6] о заряжении N-концевых аминогрупп полипептидной цепи как причины наблюдаемого завышения эффективных дипольных моментов клубкообразных макромолекул СП. Кроме того, они показывают, что явления, наблюдавшиеся для растворов СП в растворителях умеренной полярности, содержащих сильную органическую кислоту, приближаются по физической сути к тем, которые имеют место для цвиттер-ионных полипептидных цепей в сильно полярном растворителе — воде [7].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Б. З. Волчек, Н. Г. Илларионова, В. Н. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, В. Е. Эскин, Биофизика, 10, 346, 1965.
2. Е. В. Ануфриева, И. А. Болотина, Б. З. Волчек, Н. Г. Илларионова, В. И. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, В. Е. Эскин, Биофизика, 10, 918, 1965.
3. Н. Г. Илларионова, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, Молек. биол., 1, 802, 1967.
4. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, И. А. Болотина, Л. Л. Бирштейн, В. Е. Эскин, В. И. Фролов, Н. Г. Илларионова, В. И. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, Б. З. Волчек, J. Polymer Sci., C16, 3533, 1968.
5. Л. Л. Бирштейн, В. И. Фролов, Ж. органич. химии, 8, 452, 1972.
6. Л. Л. Бирштейн, В. И. Фролов, Высокомолек. сэд., A17, 234, 1975.
7. Р. J. Flory, R. R. Schimmel, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6807, 1967.
8. K. Nagai, J. Ishikawa, Polymet J., 2, 416, 1971.
9. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
10. А. К. Крон, О. Б. Птицын, А. М. Скворцов, Б. К. Федоров, Молек. биол., 1, 576, 1967.

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИМИНОЭФИРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. А. Симонова,
Л. А. Хлудова

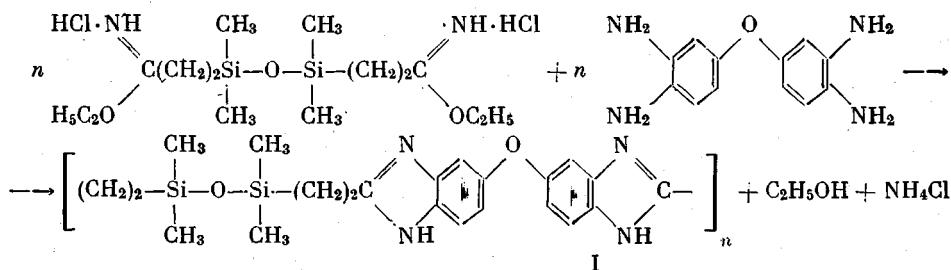
В настоящей работе исследована возможность получения кремнийорганических полимеров на основе иминоэфиров кремнийорганических дикарбоновых кислот.

В литературе имеются сведения о синтезе кремнийорганических полибензимидазолов в результате реакции диэфиров органических дикарбоновых кислот с тетрааминами, которая протекает при высоких температурах (200–250°) [1–4]. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность получения полисилоксанбензимидазола в более мягких условиях за счет использования кремнийорганических иминоэфиров.

Описано взаимодействие дииминоэфиров ароматических или алифатических двухосновных кислот с гидразином, которое приводит к образованию политриазолов и поли-N-аминотриазолов [5–7]. Однако в литературе отсутствуют сведения по получению полимеров на основе кремнийорганических дииминоэфиров и гидразина.

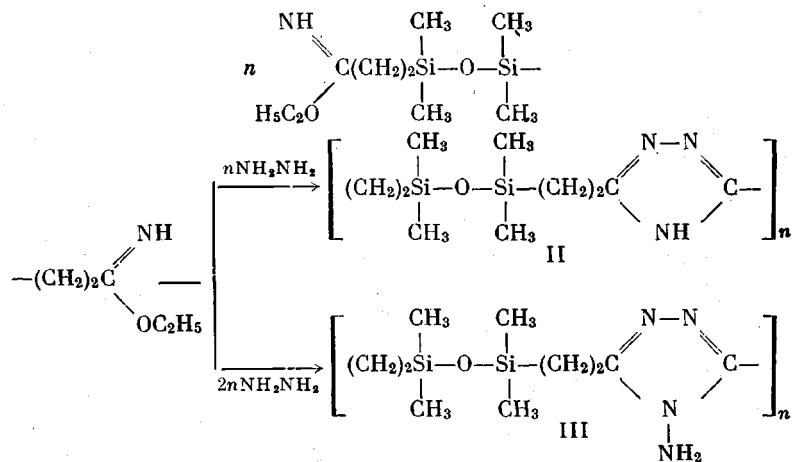
В качестве исходных соединений для синтеза полимеров использовали дииминоэфир 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан- β,β' -дипропионовой кислоты и его хлоргидрат.

В результате реакции хлоргидрата дииминоэфира 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан- β,β' -дипропионовой кислоты с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом был получен полисилоксанбензимидазол I



Конденсацию I проводили в ДМАА при нагревании реакционной смеси. Выпавший осадок хлористого аммония отфильтровывали, раствор полимера обрабатывали газообразным аммиаком. После отделения хлористого аммония полимер переосаждали водой из ДМАА.

Полисилоксантриазол II был получен при взаимодействии эквимольных количеств дииминоэфира 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан- β,β' -дипропионовой кислоты с гидразином. Взаимодействие 1 моля дииминоэфира 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан- β,β' -дипропионовой кислоты с 2 молями гидразина приводит к образованию полисилоксан-N-аминотриазола III



Реакцию проводили в растворителе или без него при нагревании до 160°. Для более полной циклизации полимеры нагревали в вакууме при 170–180°. Свойства синтезированных полимеров приведены в таблице.

Полученные полимеры представляют собой смолы или порошки, растворимые в ацетоне, спирте, ДМАА, *m*-крезоле, но не растворимые в воде. По сравнению с органическими аналогами кремнийорганические полибензимидазол, полисилоксантриазол, полисилоксан-*N*-аминотриазол обладают лучшей растворимостью и более низкими температурами размягчения.

Свойства гетероциклических полисилоксанов

Поли- мер	Выход, %	$\eta_{\text{пр}},$ дл/г	Т. раз- мягч., $^{\circ}\text{C}$	Темпера- тура 10%-ной потери веса, $^{\circ}\text{C}$	Найдено, %		Брутто-фор- мула	Вычислено, %	
					C	N		C	N
I	70	0,24	180—189	330	59,8	12,3	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_2\text{O}_2$	60,5	12,8
II	80	0,18	230—236	—	46,7	15,9	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Si}_2\text{O}$	47,0	16,4
III	85	0,20	220—225	305	44,5	20,1	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Si}_2\text{O}$	44,4	20,7

Состав и строение синтезированных полимеров подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектрами. В ИК-спектре соединений I—III имеются полосы поглощения в области 1040 — 1080 см^{-1} , характерные для связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, поглощение при 1640 — 1650 см^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) и 840 и 1260 см^{-1} $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. В ИК-спектре соединения II присутствуют валентные колебания $\text{N}-\text{H}$ (3050 см^{-1}), а в спектре соединения III имеются полосы поглощения, характерные для групп NH_2 (3200 , 3300 см^{-1}), а также полосы при 1660 и 1620 см^{-1} , являющиеся следствием наложения валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ и деформационных NH_2 . Поглощение в области 1450 — 1460 см^{-1} (соединение I) относится к «ножничным» колебаниям метиленовых групп в цикле, а в области 1270 — 1280 см^{-1} — к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$.

Изучение свойств полученных соединений показало, что полисилоксан-*N*-аминотриазол обладает хорошей адгезией к металлам. Предварительными опытами показано, что при склеивании алюминиевых и стальных пластинок полисилоксан-*N*-аминотриазолом предел прочности при сдвиге составляет $\sim 160 \text{ кГ/см}^2$ (склеивание производили в течение 1 часа при 265 — 280° и давлении $2,3 \text{ кГ/см}^2$).

Полисилоксан-*N*-аминотриазол обладает и пленкообразующими свойствами. При нанесении его на подложку образуются покрытия с удельным объемным сопротивлением $8,6 \cdot 10^{14} \text{ ом/см}$, тангенсом угла диэлектрических потерь 0,019 и диэлектрической прочностью 102 кВ/м.м.

Исходные вещества. Дииминоэфир 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан- β,β' -дипропионовой кислоты синтезировали из соответствующего динитрила [8]. Тетраамин использовали в виде реагтива, который после перекристаллизации имел т. пл. 149° . Гидразин сушили над щелочью и перегоняли; использовали фракцию с т. кип. 101° .

Синтез полисилоксанбензимидазола I проводили в трехгорлой колбе в атмосфере азота. К раствору тетраамина в ДМАА добавляли эквимолярное количество хлоргидрата дииминоэфира 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан- β,β' -дипропионовой кислоты и реакционную смесь нагревали 15 час. Образовавшийся осадок хлористого аммония отфильтровывали, раствор полимера обрабатывали аммиаком, отделяли хлористый аммоний, после чего полимер высаживали водой и сушили в вакууме при 120° . Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в ДМФА составляла $0,24 \text{ дL/g}$.

Синтез полисилоксантриазола II проводили в трехгорлой колбе в атмосфере азота. К раствору дииминоэфира в ДМАА при охлаждении по каплям прибавляли эквимолярное количество гидразина, затем выдерживали в течение 0,5 часа при комнатной температуре и нагревали в течение 35 час. при 160° . После отгонки растворителя полимер выдерживали в вакууме при 170° , растворяли в спирте и высаживали водой.

Синтез полисилоксан-*N*-аминотриазола III проводили в аналогичных условиях при мольном соотношении дииминоэфира и гидразина, равном 1 : 2.

Поступила в редакцию
13 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, J. Polymer Sci., 42, 2605, 1964.
2. K. C. Brinker, D. D. Cameron, Пат. США 2904537, 1959; Chem. Abstrs, 53, 14582, 1959.
3. H. Vogel, C. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
5. Л. Стойкеску-Кривец, Е. Манталута, Т. Неауту, Материалы Международного симпозиума по полимерам, «Мир», 1967, стр. 291.
6. K. Macura, Th. Lieser, Leibigs Ann. Chem., 564, 64, 1949.
7. K. Macashiro, H. Masanori, K. Taisuke, M. Sintyu, T. Daishi, Сб. 19-ый ежегодный симпозиум Японского полимерного о-ва, Токио, 1970, вып. 1, стр. 197. Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1970, № 21, 7.
8. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, Н. В. Носенко, Ж. органич. химии, 3, 15, 1967.

УДК 541. 64:547.458.81

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ АМИЛОЗЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. А. Назарына, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин

Одним из интересных и теоретически важных направлений научных исследований в современной химии полисахаридов является изучение влияния различий в строении макромолекул полисахаридов на их свойства и реакционную способность в различных реакциях, например этерификации и О-алкилирования. В последнее время появился ряд работ по сравнительному исследованию процессов этерификации целлюлозы и других, близких к ней по строению полисахаридов, — декстрана, отличающегося от целлюлозы типом связи между элементарными звеньями [1], смешанного полисахарида, содержащего звенья альто- и глюкопиранозы [2], смешанного полисахарида, содержащего звенья глюко- и 3,6-ангидроглюкопиранозы [3], ксилаана [4]. Значительный интерес представляет сравнительное исследование процесса этерификации целлюлозы и наиболее близкого к ней по химическому строению полисахарида — амилозы, линейного компонента полисахаридного комплекса крахмала, состоящего, подобно целлюлозе, из ангидро-D-глюкопиранозных звеньев, соединенных α -1,4-глюкозидными связями.

Амилоза, подобно целлюлозе, может находиться в различных структурных кристаллических модификациях — V и B [5–8]. Если для структурных модификаций целлюлозы (природной целлюлозы и гидратцеллюлозы) известны данные о различии в скорости их ацетилирования [9, 10], то сравнительные данные о скорости ацетилирования структурных модификаций амилозы в одних и тех же условиях отсутствуют. В то же время ввиду различий в локализации водородных связей эти структурные модификации амилозы, по-видимому, должны различаться по реакционной способности. Поэтому представляло интерес провести сравнительное исследование процесса ацетилирования целлюлозы и двух структурных модификаций амилозы.

В качестве исходных соединений использовали природную (хлопковую) целлюлозу и микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), имевшую такую же физическую форму, как и амилоза, а также две структурные модификации амилозы V и B. Амилозу типа V выделяли из картофельного крахмала по методу Шоха [11]. Амилозу типа B выделяли из крахмала по методике [12].

Для проведения ацетилирования в сравнимых условиях применяли наиболее часто употребляемые для ацетилирования целлюлозы смеси реагентов, обеспечивающие проведение реакции в гетерогенной и гомогенной средах. Для ацетилирования в гетерогенной среде применяли смесь бензол — уксусный ангидрид, содержащую 40% уксусного ангидрида и 60% бензола (модуль 30, температура 30°, концентрация катализатора $[HClO_4] \cdot 10^{-2}$ моль/л).